

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—190075

⑬ Int. Cl.³
C 09 K 7/02
C 04 B 13/24
E 21 C 37/00

識別記号

庁内整理番号
2104—4H
6542—4G
7143—2D

⑭ 公開 昭和57年(1982)11月22日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 22 頁)

⑮ 水性セメント組成物を用いて地下岩層を処理
する方法並びに該組成物

⑯ 特 願 昭57—64871

⑰ 出 願 昭57(1982)4月20日

優先権主張 ⑱ 1981年4月20日 ⑲ 米国(US)
⑳ 255963

㉑ 発 明 者 ジョン・キース・ボルチャード
アメリカ合衆国オクラホマ州73
533ダンカン・プリムロウズ911

㉒ 発 明 者 チャールズ・ウエイン・スミス
アメリカ合衆国オクラホマ州73
533ダンカン・スプリース1106

㉓ 出 願 人 ハリバートン・カンパニー
アメリカ合衆国オクラホマ州73
536ダンカン・ピー・オウ・ド
ロアー1431ボイス・ド・アーク
・ストリート1015

㉔ 代 理 人 弁理士 成島光雄

明 細 書

1. 発明の名称

水性セメント組成物を用いて地下岩層を処
理する方法並びに該組成物

2. 特許請求の範囲

1) 粘土を含む透過性岩層に近い帯域を充填し、
該粘土を粘土安定剤で処理する方法において、望
薬、硫黄、磷またはそれらを組合せたカチオン性
群を含む分子量約400乃至6,000,000を有する
水溶性有機カチオンポリマーを、少なくとも約0.1
重量%の溶液を含む溶液を生ずるような有効濃度
で水性無機セメントスラリーに混合することを特
徴とする方法。

2) 有機ポリマーの平均分子量が少なくとも約
1,000である特許請求の範囲第1)項に記載の方
法。

3) 有機ポリマーの平均分子量が少なくとも約
10,000である特許請求の範囲第1)項に記載の方
法。

4) 有機ポリマーの平均分子量が少なくとも約

40,000である特許請求の範囲第1)項に記載の方
法。

5) 有機ポリマーの平均分子量が少なくとも約
80,000である特許請求の範囲第1)項に記載の方
法。

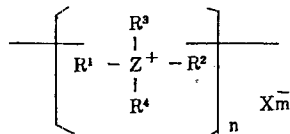
6) 有機ポリマーの平均分子量が約100,000～
3,000,000の間にある特許請求の範囲第1)項に
記載の方法。

7) 有機カチオン性ポリマーが次の単位の少な
くとも1つから導かれたポリマー単位を含む特
許請求の範囲第3)項に記載の方法：

2-アクリロキシエチルジメチルスルホニウム；
グリシルトリブチルホスホニウム；ジメチルエ
チレンアンモニウム；1,5-ジメチル-1,5-
-ジアザウンデカメチレン；1,4-ビス(2-
ジエチルアミノエチル)ベンゼン；1,4-ジブ
ロモブタン；ジメチルアミン；エピクロロヒドリ
ン；1,3-ビス(3-(ジメチルアミン)プロ
ピル)尿素；4,4'-ビス(クロロメチル)ビフ
エニル；N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジア

ミン；1，4-ジクロロブタン；4-クロロピリジン；1-(4-ピリジル)-3-クロロプロパン；ピラジン；1，2-エチレンジクロライド；ビニルトリメチルアンモニウム；ビニル-4-ベンジルトリメチルアンモニウム；4-(2-(ジエチルアミノ)エチル)スチレン；メタクリレート；メタクリルアミド-4，8-ジメチル-4，8-ジアザ-6-ヒドロキシノナメチレン；3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム；アクリルアミド-3-プロピルトリメチルアンモニウム；4-ビニル-N-メチルピリジニウム；N-メチルピリジン；およびジアリルジメチルアンモニウム。

8) 有機カチオン性ポリマーが次式によつて限定されたポリマー単位の主要部を有する実質上の直線ポリマーである特許請求の範囲第1)項に記載の方法。



載の方法。

10) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約10,000で、前記無機セメント固体がポルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第8)項に記載の方法。

11) R^1 ， R^2 ， R^3 および R^4 が脂肪族または脂環族なる特許請求の範囲第9)項に記載の方法。

12) R^1 ， R^2 ， R^3 および R^4 の少なくとも1つが芳香族なる特許請求の範囲第9)項に記載の方法。

13) Zが窒素のカチオンなる特許請求の範囲第10)項に記載の方法。

14) Zが磷のカチオンなる特許請求の範囲第10)項に記載の方法。

15) Zが硫黄のカチオンなる特許請求の範囲第10)項に記載の方法。

16) 有機カチオン性ポリマーが次式によつて限定されたポリマー単位の主要部を有する実質的に直線状のポリマーである特許請求の範囲第1)項に記載の方法。

〔式中：〕

R^1 は2-40の炭素原子を含む脂肪族、脂環族または芳香族または水素基である。

R^2 ， R^3 および R^4 は0-6の炭素原子および0-2の異種原子、すなわち酸素または窒素を含む R^1 の如く別個に限定された基である。；

Zは窒素、磷または硫黄から別個に選れたカチオンである。；

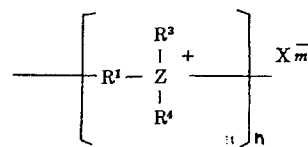
Xはアニオンである。；

mはXの原子価を持ち、ポリマー単位のカチオン性荷電を均衡するのに十分な整数である。；

nは約400-6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なモノマーまたはポリマー単位の数に等しい整数である。

そして、ここにR群及び異種原子の数と配置は化学構造と原子価が安定なポリマーを生ずるようなものである。

9) 前記有機ポリマーの分子量は少なくとも約1,000で、前記無機セメント固体はポルトランドセメントの著量を含む特許請求の範囲第8)項に記載



〔式中：〕

R^1 は2-40の炭素原子を含む2価アルキル群である。

R^3 は0-6の炭素原子を有する実質上直線アルキル、分岐アルキルまたは水素である。

R^4 は R^3 と同一に限定された基であるが、 R^3 とは別個のものである。Zが硫黄ならば、 R^4 は存在しない。；

Zは窒素、磷または硫黄から導かれた1つを含むカチオンである。

Xはアニオンである。

nは約400-6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なポリマーにおけるモノマー数に等しい整数である。

mは電気的中性を維持するために必要なアニオン数に等しい整数である。〕

17) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約 1,000 で、前記無機セメント固体がポルトランドセメントの著量を含む特許請求の範囲第 16) 項に記載の方法。

18) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約 10,000 で、前記無機セメント固体がポルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第 16) 項に記載の方法。

19) R^1 が 2-12 の炭素原子を含む実質的に直線状のアルキル基であり、 R^3 が 1-3 の炭素原子を含む特許請求の範囲第 18) 項に記載の方法。

20) R^1 が 2-12 の炭素原子を含む分岐鎖アルキル群で、 R^3 および R^4 が 1-3 の炭素原子を含む実質上の直線アルキル群である特許請求の範囲第 17) 項に記載の方法。

21) R^1 が実質上 2-12 の炭素原子を含む直線状アルキル基で、 R^3 および R^4 の少なくとも 1 つが分岐鎖アルキル群なる特許請求の範囲第 17) 項に記載の方法。

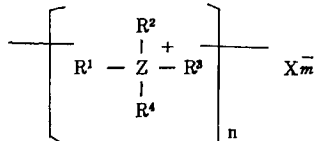
22) Z が窒素のカチオンである特許請求の範囲

第 17) 項に記載の方法。

23) Z が磷のカチオンである特許請求の範囲第 17) 項に記載の方法。

24) Z が硫黄のカチオンである特許請求の範囲第 17) 項に記載の方法。

25) 有機カチオン性ポリマーが実質上次式により限定されたポリマー単位の主要部を有する直線状ポリマーである特許請求の範囲第 1) 項に記載の方法。



〔式中：〕

R^1 は 2-40 の炭素原子を含む有機の脂肪族、脂環族または芳香族基または水素基である； R^1 が脂環族ならば、 Z 、 R^2 、 R^3 または R^4 の 1 つまたはそれ以上は環内にある。； R^2 、 R^3 及び R^4 は 0-6 の炭素原子および酸素または窒素原子を含有する 0-2 の異種原子を含む R^1 のように別個に限定さ

れた有機の基である。；

R^1 が脂環族ならば、それは垂下鎖のポリマー鎖内に 1 つの基を含む。；

Z が硫黄ならば R^4 は存在しない。；

Z は窒素、磷または硫黄から導かれた 1 つを含むカチオンである。；

X はアニオンである。；

n は約 400-6,000,000 の範囲内の分子量を与えるに必要なポリマー内のモノマー単位の数に等しい整数である。

そして m は電気的中性を維持するために必要なアニオン数に等しい整数である。〕

26) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約 1,000 で、前記無機セメント固体が著量のポルトランドセメントを含む特許請求の範囲第 25) 項に記載の方法。

27) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約 10,000 で、前記無機セメント固体がポルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第 25) 項に記載の方法。

28) R^1 、 R^2 および R^4 が実質的に直線状脂肪族基である特許請求の範囲第 25) 項に記載の方法。

29) R^1 が脂環族基であり、 R^2 、 R^3 及び R^4 が別個に実質上の直線脂肪族基である特許請求の範囲第 25) 項に記載の方法。

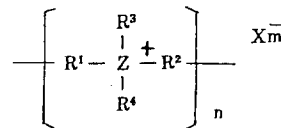
30) R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも 1 つが芳香族の基を含む特許請求の範囲第 25) 項に記載の方法。

31) Z が窒素のカチオンなる特許請求の範囲第 25) 項に記載の方法。

32) Z が磷のカチオンなる特許請求の範囲第 25) 項に記載の方法。

33) Z が硫黄のカチオンなる特許請求の範囲第 25) 項に記載の方法。

34) 有機カチオン性ポリマーが次式により限定されたポリマー単位的主要部を有する実質的に直線状のポリマーである特許請求の範囲第 1) 項に記載の方法。



〔式中：〕

R^1 はアリル、アルキル、アリルアルキル、アルキルアリル、アルケニルまたはそれらの組合せである。；

ここで、 R^1 がアルキル、アルキルアリルまたはアリルなる時は、それはエチレン系、アセチレン系、アリル、酸素、ヒドロキシル、カルボニル、共原子価ハロゲンまたは窒素、磷、または硫黄を包含する 0-2 の異種群を含むか、または添付され、正規の共有結合においては部分酸化されたスルホン、またはオニウム状態に在る。しかしエチレン系またはアリルを除外すれば異種群は直接 Z に結合しない。；

R^2 はアルキルであるか、存在せず、あるいは R^1 の如く別個に限定される。；

R^3 は 1-6 の炭素原子、水素を含むアルキル、またはそれは 1 価形態 R の如く別個に限定される。

R^4 は R^3 のように別個に限定される。しかし Z が硫黄ならば、 R^4 は存在しない。；

Z は窒素、磷、または硫黄から導かれた、それ

らを含むカチオンである。；

X はアニオンである。；

n は約 400 ~ 6,000,000 の範囲内の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー中のモノマー単位の数に等しい整数である。；そして m は電気中性を維持するに必要なアニオンの数に等しい整数である。〕

35) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約 1,000 で、前記無機セメント固体が著量のボルトセメントを含む特許請求の範囲第 34) 項に記載の方法。

36) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約 40,000 で、前記無機セメント固体がボルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第 34) 項に記載の方法。

37) R^1 および R^2 が別個な実質上直線状アルキル基で、 R^3 および R^4 の少なくとも 1 つが芳香族の基を含む特許請求の範囲第 35) 項に記載の方法。

38) R^1 , R^2 , R^3 及び R^4 が別個な実質上直線状のアルキル、アリルアルキルまたはアルキルアリル

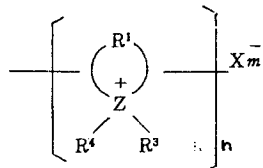
基で、 R^3 及び R^4 の少なくとも 1 つが 0-2 の異種群を含む特許請求の範囲第 35) 項に記載の方法。

39) Z が窒素のカチオンなる特許請求の範囲第 35) 項に記載の方法。

40) Z が磷のカチオンなる特許請求の範囲第 35) 項に記載の方法。

41) Z が硫黄のカチオンなる特許請求の範囲第 35) 項に記載の方法。

42) 有機カチオン性ポリマーが次式により限定されたポリマー単位の主要部を有する実質的に直線状のポリマーである特許請求の範囲第 1) 項に記載の方法。



〔式中：〕

R^1 は Z を含む異節環式環を形成するアルキレン、不飽和アルキレン、置換アルキレン、または置換不飽和アルキレンであり、異節環式環は脂肪族、

オレフィン系または不飽和度による芳香族である。；

ここでは置換基は環内に含まれ、環に付属された分岐枝に添付されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アリルまたは異種群を含む。；ここでは異種原子は窒素、酸素、ヒドロキシ、カルボニル、共原子価ハロゲン、磷または硫黄、正規の共有原子価ではオニウムまたは酸化状態の例えばホスフエートまたはスルホンを含む。；しかし、異節群がなければ直接 Z に結合される。；

R^3 は存在しないか、水素基または 1-6 の炭素原子及び 0-2 の酸素または窒素原子を含む有機の基である。；

R^4 は R^3 と同じく別個に限定される；しかし Z が硫黄なる時は R^4 は不在である。；

Z は窒素、磷または硫黄から導かれたそれらを含むカチオンである。；

X はアニオンである。；

n は約 400 ~ 6,000,000 の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー中のモノマー単位の数に等しい整数である。；そして m は電気

的中性を維持するに必要なアニオンの数に等しい整数である。]

43) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約1,000で、前記無機セメント固体が著量のポルトランドセメントを含む特許請求の範囲第42)項に記載の方法。

44) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約10,000で、前記無機セメント固体がポルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第42)項に記載の方法。

45) R^1 がアルキレンまたは不飽和アルキレンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

46) R^1 が置換アルキレン、または置換不飽和アルキレンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

47) R^1 が存在しない、特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

48) R^3 および R^4 が別個に1-6の炭素原子を含む脂肪族なる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

49) R^3 および R^4 の少なくとも1つが別個に少な

くとも1つの異種原子を含む特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

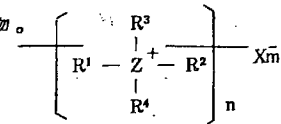
50) Zが窒素のカチオンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

51) Zが磷のカチオンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

52) Zが硫黄のカチオンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

53) 窒素、硫黄、磷またはそれらの組合せのカチオン性群を含む、分子量約400~6,000,000の水溶性有機カチオンポリマーを無機セメントスラリー中に有効濃度で添加して成ることを特徴とする透過性岩層近くの帯域に充填し、粘土を安定化せしめるセメント組成物。

54) 有機カチオンポリマーが次式によつて限定されたポリマー単位の主要部を有する実質的に直線状のポリマーである特許請求の範囲第53)項に記載の組成物。



に記載の組成物。

55) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約10,000で、前記無機セメント固体がポルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第54)項に記載の組成物。

57) Zが窒素のカチオンなる特許請求の範囲第56)項に記載の組成物。

58) Zが磷のカチオンなる特許請求の範囲第56)項に記載の組成物。

59) Zが硫黄のカチオンなる特許請求の範囲第56)項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は改良されたセメント接合組成物および特に地下岩層を透過する油及びガス井戸をセメント接合するセメント化方法における、それらの使用に関する。特に本発明はセメント接合組成物から失われ、地下岩層を透過する流体によつて惹き起される透過性の損害を減少する添加物の使用に係る。さらに詳細に云えば、本発明はセメントスラリーから失われた流体による岩層の侵入に起因

[式中、

R^1 は2-40の炭素原子を含む脂肪族、脂環族または芳香族または水素基である。;

R^2 , R^3 および R^4 は0-6の炭素原子及び0-2の酸素または窒素を含む、異種原子または基を包含する R^1 の如く別個に限定された基である。;

Zは窒素、磷または硫黄から別個に選れたカチオンである。

Xはアニオンである。

mはXの原子価により、ポリマー単位のカチオン性荷電を均衡させるに十分な整数である。

nは約400~6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なモノマーまたはポリマー単位の数に等しい整数である。

そしてここにR群および異種原子の数及び配置は化学的構造と原子価が安定なポリマーを生ずるようなものである。]

55) 前記の有機ポリマーの分子量が少なくとも約1,000で、前記無機セメント固体が著量のポルトランドセメントを含む特許請求の範囲第54)項

する粘土の膨潤、粘土の粒子崩壊及び移動によつて惹き起される透過性損害を減少するセメント接合組成物中の粘土安定剤の如きある種のカチオン性有機ポリマーの使用に関する。この失われた流体が粘土安定剤として作用するカチオン性有機ポリマーを含む時、粘土膨潤及び粘土粒子の崩壊が防止される。これは岩層の透過性の減少及びその結果生ずる油井の生産性の損失を防止する。

ポリマー組成物は水の損害を減少するためのセメント接合組成物への添加物として以前から使用されて来た。例えば、米国特許第3,943,996号及び第3,931,096号は水性セメントスラリーからの流体損失を減少するためのメタクリルアミドプロビルトリメチルアンモニウムポリマーの使用を開示している。米国特許第2,614,998号はセメント化組成物の流体減少添加物として部分加水分解アクリルアミドポリマー及びポリアクリル酸のアルカリ金属塩の使用を記載している。米国特許第3,491,049号及び第3,511,314号は水性セメントスラリーの流体減少添加物としてポリアルキ

レン-ポリアミン、ポリアルキレンイミン及びこれらポリマーと酸性化合物との反応生成物の使用を開示している。米国特許第3,359,225号ではセメントスラリーからの遊離水の分離を防止するためポリビニルピロリドンの使用が記載されている。追加の先行技術文献については下記のものが引用される。

特許番号	発明者	公告日
第3,856,088号	エリスク	1974年12月24日
第4,012,327号	ブースその他	1977年 3月15日
第3,242,986号	ハウアー	1966年 3月29日
第3,271,307号	デイクソン	1966年 9月 6日
第3,287,145号	フィッシャー	1966年11月22日
第3,500,929号	アイラースその他	1970年 3月17日
第2,745,815号	ミュツセル	1956年 3月15日
第3,878,895号	ウィーランドその他	1975年 4月22日
第3,923,100号	ベロスその他	1975年12月 2日
第3,254,719号	ルーツ	1966年 6月 7日
第3,407,878号	エンゲル	1968年10月29日
第3,979,304号	フィッシャーその他	1976年 9月 7日
第3,979,305号	フィッシャーその他	1976年 9月 7日
第3,998,773号	クリンケルマイヤー	1976年12月21日
第4,024,918号	クリンケルマイヤー	1977年 5月24日

上記の先行技術文献においては、流体損失添加物はセメントスラリーから岩層への流体損失の容量を減少したが、流体の損失を完全には除去しなかつた。岩層とは無関係の水による岩層の侵入は粘土の膨潤および（または）粘土の崩壊と微細粒子の移動を惹き起しうる。どの方法も粘土の膨潤および（または）粘土の崩壊および微細粒子の移動を惹き起しうる。；いずれの方法も油またはガスを運ぶ岩層の炭化水素生産性を著しく減少する毛細管流路の部分的または完全な阻止を起しうる。マックローリンその他は、1976年10月3～6日、ニューオーリンズのSPEの第51回年次技術会議及び展示会において提示されたSPE報告書第6008号、「油及びガスを生産する岩層中の粘土を処理する水性ポリマー」と題する文献中の地下岩層において遭遇した粘土の型及び粘土に生じた透過性の損害の機構を詳細に記載している。（ここに参考文献とし合体した）

粘土安定化発明に関する先行技術はここに引用され、および（または）討論された文献中に記載

されている。ここに引用および（または）討論された関係文献の各々はいかなる目的に対しても必要と思われる程度に引用され、ここに合体されている。他の先行技術の文献は下記の如くである。

1-24

第2,761,843号	第3,625,684号
第2,801,984号	第3,660,431号
第2,801,985号	第3,666,810号
第2,940,729号	第3,738,437号
第3,334,689号	第3,741,307号
第3,382,924号	第3,827,495号
第3,419,072号	第3,827,500号
第3,422,890号	第3,833,718号
第3,483,923号	第3,974,220号
第3,494,965号	第4,069,365号
第3,578,781号	第4,073,763号
第3,603,399号	第4,158,521号

25 パークマン、J.H.; アブラムス、A.;
ダーレイ、H.C.H.; 「新しい水の流出作
業において粘土を安定化する油被覆方法」

- SPE-4786、岩層損失調節におけるエイムシンボジウムSPE、ニューオーリンズ、1974年2月7~8日
26. コツベル、クラウドE.; ジェニングス、ハーレイX.; およびリード、M.G.; 「ヒドロキシアルミニウムで処理した井戸からの野外試験結果」ジャーナルオブペトロリウムテクノロジー(1973年9月) pp.1108-1112
27. グラハム、ジョンW.; モノグハン、p.H.; 及びオソバ、J.S.; 「水圧で破砕した油井の生産性に及ぼす砂の可湿能力を支持する影響」ペトロリウム処理、エイム、216巻(1959年)
28. ハウアー、ウエインF.; 「炭化水素生産に及ぼす粘土の影響」SPE-4785、岩層損失調整におけるエイムシンボジウムのSPE、ニューオーリンズ、ラ、1974年2月7~8日
29. ハウアー、ウエインF.; 「モントモリロナイトにおける界面活性剤の吸着」クレイ及びクレイミネラルス、パーガモンプレス(1970)18巻97~105頁
30. フーバー、M.F. 及びバトラー、G.B.; 「イオン含有ポリマーにおける最近の進歩」ジャーナルポリマーサイエンス、シンボジウム45、1-37(1974年)
31. ジャクソン、ケルンC.; テキストブックオブリソロジー、マックグロウーヒルブックカンパニー(1970)(ライブラリーオブコンGRESカタログカード72-95810)95-103頁
32. セング、B.K.G.; 粘土-有機反応の化学、ジョンワイレーアンドソンス(1974)(ライブラリーオブコンGRESカタログカード74-12524)1-16頁
33. ベレー、C.D.; 「透過性減少阻止のため加水分解可能金属イオンが粘土を安定化する方法」SPE-2188、テキサス州ヒューストン、エイムのSPE第43回

年次秋期集会、(1968年9月29日~10月)

34. ミルヘム社、「ミルヘムスシエールコントロール、粘着性頁岩は最早あなたを留め得ない」DF-5-75IM.
35. ケマージー社、「粘土及び砂の微細調節のためのパーマフィックス及びパーマフロアにより最大生産を保持せよ」
36. ウィリアムス、L.H. 及びアンダーダウ、D.R.; 「新しいポリマーは恒久的粘土の安定化処理を提供する」1980年1月28-29日、カナダベーカーズフィールド岩層損失調節に関する第4回シンボジウムのSPEにおいて提供されSPEペーパー第8797.
37. ヤング、B.M.; マックローリン、H.C.; 及びボルシャード、J.K.; 「粘土安定化剤-高温蒸気中のそれらの有効性」ジャーナルオブペトロリウムテクノロジー32,2121(1980年).

粘土安定剤としてのカチオン性有機ポリマーの

使用は先行技術において述べられて来た。マックローリンその他(SPE6008)は砂利詰め、水圧破砕、酸性化、砂の強固化及び貫孔作業並に水の産出の開始に先行する生産井戸、水注入井戸及び空気またはガス及び霧または起泡掘削及び化学的しつくい注入におけるカチオン性有機ポリマー粘土安定剤の使用を記載している。米国特許、第4,158,521号は貫孔及び井戸の刺激作業にジメチルアミン-エピクロロヒドリンコポリマーの使用を記載している。ヤング、マックローリン及びボルシャード(J.ペトロリウムテクノロジー, 32,2121(1980))は水蒸気注入井戸におけるカチオン性有機ポリマー粘土安定剤の使用を述べている。

セングは粘土が連接された $M_2\text{-(OH)}_6$ オクタヘドラ、(ここにMは2価(例えば、 Mg^{+2} , Ca^{+2} , など)または3価(例えば、 Al^{+3})の金属カチオンである)の薄板で連接されたシリカ $Si(O,OH)_4$ テトラヘドラの薄板で構成された層構造を有する結晶性鉱物から成ることに注目した。

1 : 1 の比での圧縮は一般の層式： $M_2 \cdot Si_2 O_5(OH)_4$ を有するカオリナイト (kaolinite) のようなダイホルフィック粘土を生ずる。2 : 1 の比における圧縮は一般の層式 $M_2 \cdot Si_4 O_{10}(OH)_2$ を有するスメクタイト (smectite) のようなトリモルフィック粘土を生ずる。

代表的には、ポルトランドセメントは圧砕された石灰石および (または) オイスターシェル (oyster shells) および (または) マール (marl) 2 部に、粉碎した粘土および (または) 頁岩 (shale) と鉄鉱石の 1 部を加えたものから製造される。模範として示されたポルトランドセメント中に見出された化学的複合物は下記のように総括されている。

模範的なポルトランドセメント中に見出される化学的複合物

複 合 物	式	標準記号
トリカルシウム アルミネート	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$C_3 A$
トリカルシウム シリケート	$3CaO \cdot SiO_2$	$C_3 S$

粘土及びセメントはともにシリカ及びアルミナ鉱物質を含んでいる。マツクローリンはカチオン性有機ポリマーが粘土表面に露出された時、粘土の処理または粘土上の吸着が実質上即時性のあることに注目した。マツクローリンおよび共同研究者はまたカチオン性有機処理溶液が透明であるべきこと、すなわちカチオン性ポリマーを吸着しうる懸濁固体を含まないことを強調した。

それ故、セメント組成物が 1 % 以下の (乾燥セメントの重量に対し) カチオン性有機ポリマー粘土安定剤を含む溶液で水和される時、セメントスラリーから岩層へ失われた汚液または流体中の粘土安定剤の濃度はこの流体によつて収縮された粘土を安定化するに充分であり、かくして岩層に対する透過性の損害及び炭化水素生産性の損失および必然的な炭化水素生産性の減少、すなわち井戸の不活性化を防止することは驚くべきものであった。; これは、また換言すればカチオン性ポリマーの重要な性質がセメント固体により吸着されず、むしろカチオン性ポリマーの充分な濃度がスラリ

B-ジカルシウム シリケート	$2CaO \cdot SiO_2$	$C_2 S$
テトラカルシウム アルミノフェライト	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$C_4 AF$

この表は材料試験のアメリカ協会、フィラデルフィア、pa. (1970年) の ASTM 標準、I 部から採つたものである。

API 等級のポルトランドセメントの組成と性質は下表に与えられる。

API 等級のポルトランドセメントの代表的組成と性質

API 等 級	複 合 物 (%)				ワグナー 微細度 (平方 cm / g m)
	$C_2 A$	$C_2 S$	$C_3 S$	$C_4 AF$	
A	53	24	8+	8	1,600 乃至 1,800
B	47	32	5-	12	1,600 乃至 1,800
C	58	16	8	8	1,800 乃至 2,200
D 及び E	26	54	2	12	1,200 乃至 1,500
G 及び H	50	30	5	12	1,600 乃至 1,800

この表はニューヨーク (1974年)、API の 19 版 API 標準 10 A、「油井セメント及びセメント添加物の明細書」から採られたものである。

ーの水相及び近隣の岩層または地床中の粘土を有効に処理するために失われた汚液中に残存していることである。

カチオン性有機ポリマー粘土安定剤はある種の流体損失添加物、減退剤、促進剤およびセメントスラリー中に多く用いられる他の添加物と両立しうることである。しかしながら、カチオン性有機ポリマーと各添加物との両立性は個々に測定されねばならない。カチオン性有機ポリマーは通常スラリーから近くの透過しうる帯域への流体を減少するに使用される実質上加水分解されたポリアクリルアミドまたはポリアクリル酸またはセメントの固化を減退させるのに多く使用されるリグノスルホネートなどのアニオン性基を含む添加物と両立できる。

本発明の混合物のために使用されるカチオン性ポリマーの種類はポリマー鎖に配列された窒素、硫、または硫黄原子であるカチオン性基、群または原子を有し、鎖の垂下部分または垂下分岐鎖には原子をカチオン性とするため付着または連合さ

れた他の基、原子または群を有する有機の水溶性ポリマーを含む。カチオン性ポリマーは好ましくは各繰り返しモノマーまたはポリマー単位に少なくとも1つのカチオン性原子を有する。しかしカチオン性原子の濃度は低い。カチオン性原子を含むポリマー単位は対応する原子がカチオン性でない同じ型の重合性単位によつて乱雑に分離されるか、あるいは異なつたポリマー性の単位により分離されることもありうる。それが窒素、磷、または硫黄であることはある種のポリマー単位ではカチオン性でないかもしれない、そしてカチオン性ポリマーは乱雑なパターンで、規則正しいか、あるいは乱雑なパターンで、あるいはポリマー鎖を通じてある規則正しいパターンで連鎖された1つ以上または多数の型のポリマー単位を有するコポリマーでもよい。これらのコポリマーは2つまたはそれ以上の、例えば約2乃至6の異なる型のポリマー単位を含む。これらはモノマー単位の混合物、ブレポリマー分子の混合物、またはこれらの混合物の初期重合によつてつくることができる。

たは他の添加物と一緒にするために使用する水とも混合できる。ポリマーはまたそれが混合された後にセメントスラリーに添加もできる。

有機ポリマーは約0.1～20重量%の乾燥セメント濃度のセメントスラリーに使用されるのが望ましい。濃度は乾燥セメントの少なくとも1.0重量%であることが望ましいがそれより多くてもよい。最大濃度は経済性と所望の粘土安定化度のみによつて支配される。セメントスラリー母液中の有機ポリマー濃度は少なくとも母液の約0.1重量%であるべきである。この濃度はスラリー中のポリマーの初期濃度およびセメントまたは存在する他の材料によつて吸収された量により支配される。スラリーから失われた母液の少なくとも約0.1重量%のポリマーの上記量は隣接の粘土を含む岩層を処理するための流体中の有機ポリマーの有効量であると考えられる。母液中の有機ポリマーの最少濃度は一般にセメントスラリー水相の少なくとも0.3重量%またはそれ以上の水性セメントスラリーの最小濃度に対応する。この濃度はスラリー

コポリマーはまたポリマー鎖が形成された後のある種のポリマー単位の変形、置換または両立しうる置換基との間の反応によつてもつくられる。上述した種類のカチオン性ポリマーは、ここでは実質上直線状の有機カチオン性ポリマーとして引用される。

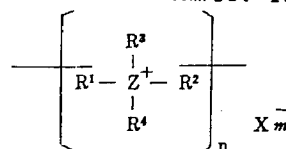
本発明の充填、封入またはセメン化の方法において、有機多カチオン性ポリマーは通常水溶性でいかなる従来方法でもセメントに添加できる。有機ポリマーは他の乾燥成分との配合前、配合中、または配合後に乾燥セメント上に噴霧することも、あるいは乾燥セメントと乾燥配合することでもできる。有機ポリマーは乾燥された粉状材料として添加することもできるが、通常は水性濃厚物として取り扱われる。もし水性の濃厚物または他の母媒中の濃厚物として乾燥セメント添加されるなら、それは乾燥成分上に噴霧するか、またはこれと充分に混和され、添加される水の量はセメントの早期水和または反応を阻止するため低くすべきである。有機ポリマーはまたセメントスラリー単独ま

中のアニオン性固体または添加物と不可逆的に反応する有機ポリマーを含まず、水性流体または母液中の分散および近隣岩層の粘土処理には最早や利用できない。効果的な粘土処理能力は塩水および(または)清水を使用する、特に酸性化流体を用いた処理後の流れ試験に付される粘土含有岩層になんらかの実質的減少があれば、これを防止する処理または処理する濃度であると考えられる。効果的な粘土安定性であることは唯単に集凝試験だけでなく動的条件下で透過性における流れに対する抵抗、すなわち透過性の減少を測定せねばならない。その理由は多くの添加物は粘土を集凝せしめるために使用できるが、効果的な粘土安定剤ではないからである。

本発明の有機多カチオン性ポリマーが使用しうるセメントは一般にポルトランド、シリケート、アルミネート、それらの混合物及び同様なセメントの如き無機セメントである。好ましい種類のセメントはその種類がここにセメントまたはポルトランドセメントとして引用されるポルトランドセ

メントの相当量を含んでいる。ここに限定された相当量は固体または限定された相の約25重量%またはそれ以上を意味し、主要部は限定される固体または固相の約50重量%またはそれ以上を意味する。これらの種類の固体または固相はシリカ、砂、バーライト、フライアッシュ、バーミクライト、ゲル（ベントナイトのような粘土）、モントモリロナイト及びこれに類するものなどの不活性または比較的の不活性な添加物を含まない。しかし、場合によりかかる添加剤は補助のセメント系を生ずるため、他の成分と組み合わせて、例えば、フライアッシュまたはシリカおよび（または）アルミナの他の資源はポゾランセメントをつくるため石灰石とともに使用できる。さらにまた、粘土型およびアニオン性添加物は特別な処理を要する有機カチオン性ポリマーまたは過剰な有機ポリマーを妨害する。

好ましい種類のカチオン性ポリマーは次の繰り返しポリマー単位：



〔式中、 R^1 は2-40の炭素原子を含む脂肪族、脂環族または芳香族の基、または水素基である。
 R^2, R^3 および R^4 は R^1 と同じく限定された独立の基であり、0-6の炭素原子および酸素または窒素のような限定された0-2の異種原子を含む。
 Z は独立的に窒素、磷または硫黄から選れたカチオンである。
 X はカチオンの荷電を均衡するためのハライド、ナイトレート、サルフェート、バイサルフェイト、カーボネート、ハイドロオキシド、ボレート、オキシド、アジド、シアニドまたはホスフェートのようなアニオンである。
 m は X の原子価を有し、ポリマー単位のカチオン荷電を均衡するに十分な整数である。
 n は約400-6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なモノマーまたはポリマー単位の数に等しい整数である。
 R 群と異種原子の数と配列は

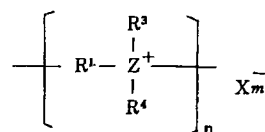
化学構造と原子価が安定なポリマーを生ずるようなものである。例えば、 R^1 が脂環族である時、 Z および他の R 基の全部または一部はポリマー鎖内にあつても、またはなくてもよい。 Z が硫黄である時、 R 基の1つは存在しないか、または R 基の2つまたはそれ以上は結合されていると考えてもよい。

R または炭化水素の基は直線状、分岐状または脂環族の基、芳香族の基、不飽和炭化水素の基でもよく、カルボニル、カルボキシル、エステル、ハライド、アゾ、アミノ、シアノエーテル、メルカプト、スルホニル、ニトロ、ケト及び類似の基を含む。 R 基はまた1価または2価でもよく、種々の連結するまたは末端の原子価を有する。

上式によつて示されるように、鎖内の繰り返し単位を連結する結合は不確定である。これらの結合は単一の R 群を通じ、または2つの R 群を通じて連結されてもよく、あるいは若し R 群が環式構造で連結されているならば、結合はすべての R 群を通じて繰り返しポリマー単位に連結すると

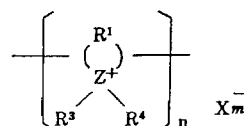
考えてもよい。

1つの好ましい種類のポリマーは実質的に乱雑な、規則正しいまたは封鎖性の繰り返しポリマー単位の全部または主要部分または次式：



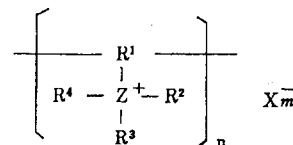
〔式中、 R^1 は2-40の炭素原子、好ましくは2-12の炭素原子を含む2価の直線状または分岐鎖のアルキル群である。
 R^2 は水素または1-6の炭素原子、好ましくは1-3の炭素原子を含む直線状または分岐鎖のアルキル基である。
 R^4 は R^2 と同じに限定された基であるが、 R^2 と異なるものでもよい。
 Z 、 m 及び n は上記の同一である。〕によつて限定されたその組合せである。

他の好ましい種類のカチオン性ポリマーは次式



〔式中、 R^1 は上記と同じに限定されたカチオン Z と、0-3の異種原子とを含む環状炭化水素構造を形成するアルキレン、不飽和アルキレン、置換アルキレンまたは置換不飽和アルキレンである。異節環式環の炭化水素環は脂肪族、オレフィン系、芳香族または不飽和及び置換基の度によるそれらの組合せである。置換基はアルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリルでありうるし、またここに限定されたような0-6の置換基群を含む。異種原子は正規な共原子価の隣または硫黄、ホスフェートまたはスルホンなどのオニウムまた酸化された状態を含む。これらはまた窒素、酸素、水酸基、カルボニルまたは共原子価ハロゲンを含むが、これらは Z に直接結合されない。 R^2 及び R^4 は別個に上記と同じく限定され、好ましくは各 R は別個に1-6の炭素原子及び0-2の酸素または窒素などの異種群を含む。 Z 、 n 及び X_m^- は夫々別個に上記と同一に限定される。〕の1つまたはそれ以上の形式により別個に限定されたポリマー繰り返し単位の実質的部分を有する。

他の好ましい種類のカチオン性ポリマーは次式の1つまたはそれ以上の形式によつて別個に限定されたポリマー繰り返し単位の実質的部分を有する。



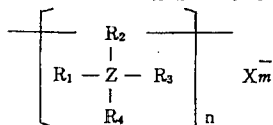
〔式中、 R^1 は実質上直線状または分岐された外形に在るアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリレンまたはそれらの組合せである。 R^1 は2-40の炭素原子、0-3の異種原子または群およびここに限定されたような0-10の置換基を含む。 R^2 、 R^3 および R^4 は1-40の炭素原子、0-3の異種原子または群及びここに限定したような0-10の置換基を含む水素またはアルキル、アルケニル、アリルまたはそれらの組合せで、それを除けばそれらはポリマー鎖中にはない。 Z への R^1 の垂下鎖は単一の直接結合から、 Z と異種原子を含むポリマー鎖との間の数個の原子を有する枝へと配列しうる。それを除けば異種原子または

群は直接 Z に結合されない。 Z 、 X 、 m 及び n は上記限定に同じである。

カチオン性ポリマーの例はここに示されたポリマーの実質的部分を含むポリマー及びコポリマーを含む。

本発明の有機多カチオン性ポリマーは一般に脂肪族、脂環族または芳香族鎖を有する第4またはカチオン性原子としての窒素、または隣を有する第4ポリマーと考えられる。3価または4価の硫黄はポリマー内の第4窒素または隣と置換できる。カチオン性原子対炭素原子の比は約1:2-1:36が好ましく、そして約400以上で、好ましくは約30,000以上である。有機の多カチオン性ポリマーは極性があり、それ故一般に水性媒体などの極性溶媒またはキャリヤー流体に可溶である。

本発明の好ましい有機多カチオン性ポリマーは次の式および実施例により特徴づけられ、例証される。



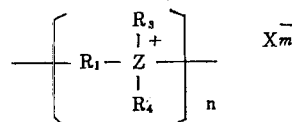
〔式中、 R_1 は2-40の炭素原子または水素基を含む脂肪族、脂環族、または芳香族の基で、 R_1 が脂環族なる時は、 Z 、 R_2 、 R_3 または R_4 は環内にありうる。 R_2 、 R_3 および R_4 は R_1 のように別個に限定された、0-6の炭素原子および0-2の酸素または窒素原子を含む有機の基である。； R_1 が脂環族である時、それは有機多カチオン性ポリマー鎖内にあつても、なくてもよい。； Z が硫黄なる時、 R_4 は存在しない。； Z は窒素、隣または硫黄から導かれたようなカチオンである。；

X はハライド、ナイトレート、サルフェート、バイサルフェート、カルボネート、ハイドロオキサイド、ボレート、オキサイド、アジド、サイアノイド、ホスフェートなどのようなアニオンである。； n は約400-6,000,000、好ましくは少なくとも約1,000、さらに好ましくは約30,000以上の範囲内の分子量を与えるに必要なポリマー内のモノマー数に等しい整数である。；そして n は電気的中性を維持するために必要なアニオン数に等しい整数である。

有機または炭化水素基は直線、分岐または脂環族基、芳香族基、不飽和基、置換基またはそれらの組合せでありうる。有機の基は同種脂肪族または異種脂肪族、すなわち酸素または窒素などの他の原子を含んでも、含まなくてもよい。かようにして、有機の基は置換、または不置換アルキル、アリルまたは各基が0-40、好ましくは0-6の炭素原子を有するそれらの組合せでもよい。

上の種類の有機多カチオン性ポリマーは次の好ましい下級の種類に分割することができる。

A. アルキル多カチオン性ポリマー



〔式中、 R_1 は2-40の炭素原子、好ましくは2-12の範囲内の炭素原子を含む2価の直線または分岐アルキル基である。；

R_2 は R_1 内に含まれる。；

R_3 は0-6の炭素原子、好ましくは1-3の炭素原子を含む普通の、または分岐アルキルまたは水

素である。；

R_4 は R_3 と同一に限定された基であるが、それは R_3 と同一であつてもなくてもよく、例えば R_3 =メチルで R_4 =プロピルでありうる。；

Zが硫黄なる時は、 R_4 は存在しない。；

Zは窒素、磷または硫黄から導かれたようなカチオンである。；

Xはハライド、ナイトレート、サルフェート、ハイドロオキシドなどのようなアニオンである。；

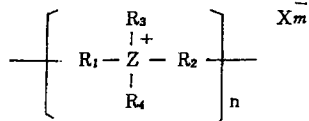
nは約1,500-6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なポリマー内のモノマー単位の数に等しい整数である。

mは電気的中性を維持するために必要なアニオンの数に等しい整数である。

上記下の種類に対しては好ましい平均分子量は約3,000,000まで、特に最少粘土に対しては約40,000以上または80,000で、ポリマーの最高粘度水溶液に対しては約100,000-3,000,000の間の範囲にある。この下の種類の1つの選れた群は、Zが窒素なる時、 R_3 及び R_4 の少なくとも1

つは水素、メチル、エチルまたはプロピルではない。

B. 異種脂肪族多カチオン性ポリマー



〔式中、 R_1 はアリル、アルキル、アリルアルキル、アルキルアリル、アルケニルまたはそれらの組合せである。 R_1 がアルキルなる時、それは1つまたはそれ以上の異種原子または群を含むか、またはそれを添付される。 R_1 がアリルまたはアルキルアリルなる時、それは1つまたはそれ以上の異種原子または群を含むか、または添付される。 R_1 はノルマルな異種アルキルであるか、または異種原子または群を通じ広く分岐してもよい。異種原子または群はエチレン系($\text{CH}=\text{CH}-$)、アセチレン系($-\text{C}\equiv\text{C}-$)、アリル、または窒素、磷または硫黄で、正規の共有結合においては部分酸化された、例えばスルホンでもよく、あるいはオニウム状態では他の異種原子または群は酸素、ヒドロ

キシル、カルボニルまたは共有原子価ハロゲンでありうる。エチレン系またはアリルを除いては異種原子または群は直接Zに結合されない。

R_2 は不置換アルキルであるか、あるいは R_1 と同一に限定しうるがそれは R_1 と同一である必要はない。 R_2 はR中に包含されうる。

R_3 は1-6の炭素原子、水素を含むアルキルでありうるか、またはそれは R_1 の1価の形態として限定されうるが、それは R_1 と同一である必要はない。

R_4 は R_3 の如く限定されるが、 R_3 と同一である必要はない。Zが硫黄なる時、 R_4 は存在しない。Zは窒素、磷、または硫黄から導かれたものなどのカチオンである。

Xはハライド、ナイトレート、サルフェート、ハイドロオキシドなどのようなアニオンである。

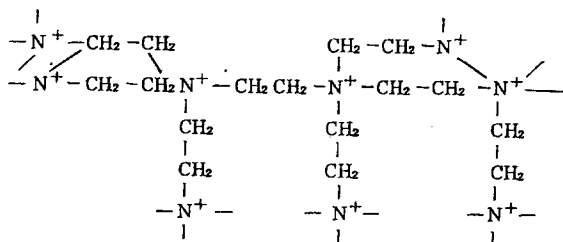
nは約400-6,000,000の範囲内の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー中のモノマー数に等しい整数である。

mは電気的中性を維持するために必要なアニオン数

に等しい整数である。]

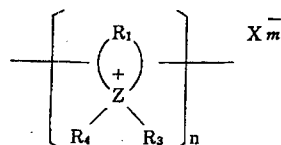
ポリマーは主ポリマー鎖が任意の選択であり、かつ R_1 , R_2 , R_3 及び R_4 がいかなる特定の Z の周りの任意の選択であるような R_1 , R_2 , R_3 または R_4 を通ずる分岐もできる。好ましい分子量の範囲は約 15,000~800,000 である。

代表的な分岐ポリマーは下記のようなものである。



アニオンは明確のため省略される。

C. 環を含む多カチオン性ポリマー



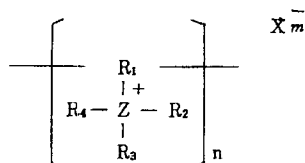
必要はない。 Z が硫黄なる時、 R_4 は不在である。 Z は窒素、磷または硫黄から導かれたようなカチオンである。

X は約 400~6,000,000 の範囲内の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー中のモノマー数に等しい整数である。

m は電気的中性を維持するのに必要なアニオン数に等しい整数である。

モノマー単位を含む結合は Z 、他の異原子、 R_1 (1 位または 2 位) または R_1 上の分岐を通じてよい。好ましい分子量範囲は約 1,500~800,000 である。

D. 垂下多カチオン系ポリマー



[式中、 R_1 はアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリレン及びこれらを組み合わせた連鎖

R_1 は Z を含む異節環式環を形成するアルキレン不飽和アルキレン、置換アルキレンまたは置換不飽和アルキレンである。異節環式環は不飽和度による脂肪族、オレフィン系または芳香族である。置換基はアルキル、アルケニル、アルキニル、またはアリル分岐でありうるか、または置換基は環内に含まれ、環に付属され、あるいは分岐に付属された異種原子または異種群でありうる。異種原子または群は磷、または硫黄(正規の共有原子価において、オニウムまたは酸化された状態、例えばホスフェートまたはスルホン)窒素、酸素、ヒドロキシル、カルボニル、または共有原子ハロゲンであり得、制限は異種原子または群が直接 Z に結合されていないことである。

R_3 は水素基または 1~6 の炭素原子及び 0~2 の酸素または窒素原子を含む有機の基である。モノマー単位が Z を通じて結合されたある種のアリル多カチオン性ポリマーの場合には、 R_4 は不在でもよい。

R_4 は R_3 と同じに限定されるが、 R_3 と同一である

または分岐である。 R_1 は垂下鎖に、分岐鎖上に、ポリマー連鎖上または連鎖中に異種原子または群を含みうる。異種原子または群は磷、または硫黄(正規な共有原子価では、オニウムまたは部分酸化された状態、例えばスルホン)、窒素、酸素、ヒドロキシル、カルボニル、または共有原子ハロゲンであり得、制限は異種原子または群が直接 Z に結合されないことである。垂下の鎖は単一の結合から Z をポリマー鎖に連結する長さの R_1 の数原子の長さの枝に至る範囲のものである。

R_2 , R_3 及び R_4 は別個にアルキル、アルケニル、アリルまたはそれらの組合せとして限定できるか、または水素でもありうるが、それらを除けば、それらは R_1 と異なり、ポリマー鎖内には存在しない。 R_2 がアリルなる時、異節環式環内に Z を含み、かつ(または) Z が硫黄なる時は、 R_3 または R_4 は存在しないかもしれない。

Z は窒素、磷または硫黄から導かれたようなカチオンである。1つの選れた種類においては、3つの R 群中 2つ以上は水素ではあり得ない。他の

遇れた種類においては、Rはアリルで窒素を含む時、アリル環は少なくとも1つの置換基を有するか、または他の異種原子または群を含む。Xはハライド、ナイトレート、サルフェート、ハイドロオキサイドなどのようなアニオンである。

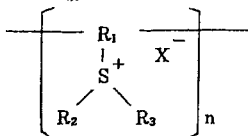
nは約400～6,000,000の範囲内の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー内のモノマー数に等しい整数である。

mは中性を維持するに必要なアニオン数に等しい整数である。

好ましい分子量は約1,500～800,000である。

次のものは下記に例示するような繰り返し単位を有する好ましい多価チオン性のポリマーの例である。

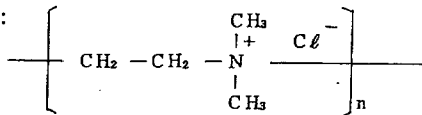
(1) Zが硫黄なる場合のスルホニウムポリマー



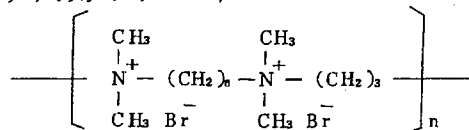
そして1つの例は次のモノマーから導かれる。

$H_2=CHCO_2CH_2CH_2S^+(CH_3)_2Cl^-$ 、ポリ(2-ア

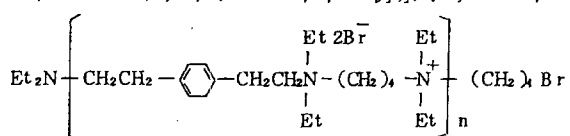
マー；(3a)必須のアルキル第4化合物、例示ポリマー；



ポリ(ジメチルエチレンアンモニウムクロライド)、例示ポリマー；

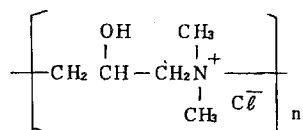


1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレンポリメトブロマイド 例示ポリマー；



1,4-ビス(2-ジエチルアミノエチル)ベンゼンと1,4-ジブロモブタンとの縮合生成物

例示ポリマー

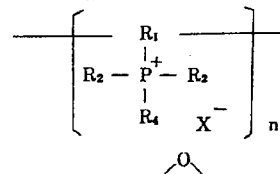


クリロキシエチルジメチルスルホニウムクロライド)；

$R_1 = 2\text{-アクリロキシエチル}$ 、 $R_2 = \text{メチル}$ 、 $R_3 = \text{メチル}$ 、 $R_4 = \text{存在しない}$ 。そしてX=クロライド

上式及びR群はR群が水素でない場合のポリマーを示す。

(2) Zが磷なる場合のホスホニウムポリマー



そして例示モノマーは $H_2C=CH-CH_2P^+(C_6H_5)_3Cl^-$ 、グリシジルトリブチルホスホニウムクロライド；

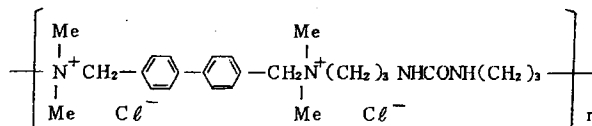
$R_1 = \text{グリシジル}$ 、 $R_2 = \text{ブチル}$ 、 $R_3 = \text{ブチル}$ 、 $R_4 = \text{ブチル}$ そしてX=クロライド；

上記の例はカチオンZが垂下し、ポリマー鎖内になく、かつR群の少なくとも3つが同じである場合のポリマーを示す。

(3) Zが窒素なる場合の第4アンモニウムポリ

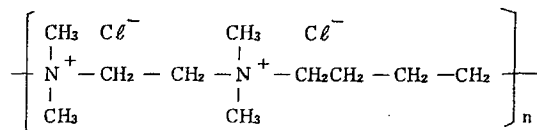
ジメチルアミンとエピクロロヒドリンとの縮合

生成物 例示ポリマー；



1,3-ビス(3-(ジメチルアミン)プロピル)尿素と4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニルとの縮合生成物。

例示ポリマー；



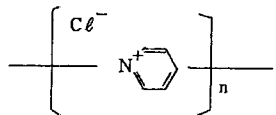
N,N,N',N'-テトラメチル-エチレンジアミンと1,4-ジクロロブタンとの縮合生成物；

上記の例はR群が水素でない場合；カチオンZがポリマー鎖内に在る場合を示し、そして第2の例ではまたR群の1つの中に在り；R群の2つが同一で、R群の2つが異なる；そしてここではR群の少なくとも2つは直鎖状の脂肪族基で、その1つ及び(または)2つの異なる基はポリマー鎖

内にない。

(3b) 環式環内の必須第4化合物

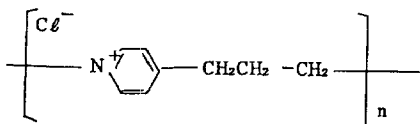
例示ポリマー：



4-クロロビリジンの縮合生成物

(3c) 必須アルキル、アリル第4化合物

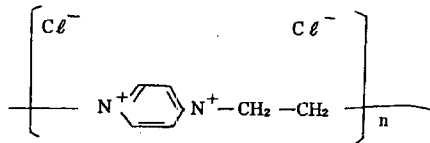
例示ポリマー：



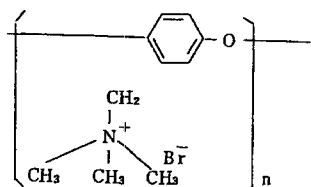
1-(4-ビリジル)-3-クロロプロパンの

縮合生成物：

他の例示ポリマー：



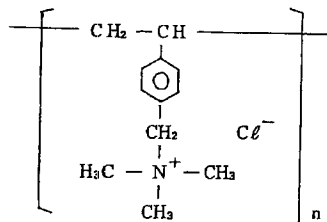
ピラジンと、1,2-エチレンジクロライドとの



上例はポリマー鎖中に芳香族及び異種基を有するポリマー、垂下カチオン性Z基及び脂肪族であり、水素でなく、またポリマー鎖内にない3つのR群を示す。

(3f) 炭素環式環上の垂下第4化合物

例示ポリマー：



ポリ(ビニル-4-ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド)

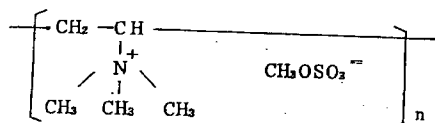
例示ポリマー：

縮合生成物：

上記の例はポリマー鎖内に1つまたはそれ以上のカチオン性Z群を、そしてポリマー鎖内の芳香族基にもポリマー鎖内の2つの異なるR基を有するポリマーを示す。かくしてこの例は異節環式環と直線状R群がポリマー鎖内にあることを示す。

(3d) 垂下するアルキル第4化合物

例示ポリマー

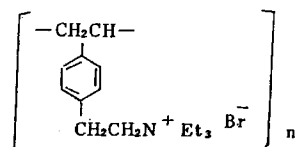


ポリ(ビニルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート)

上例は垂下するカチオン性Z基と、同一であるがポリマー鎖内のR群とは異なる垂下R群とを有するポリマーを示す。かくして、Z及び3つのR群はポリマー鎖中にない。

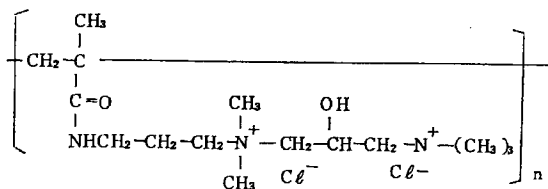
(3e) 環式脊骨上の垂下第4アンモニウム化合物

例示ポリマー：

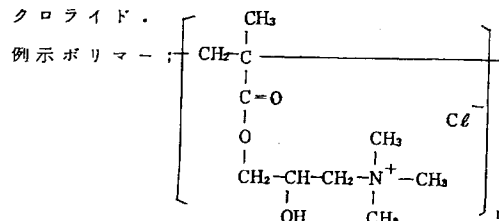


ポリ[4-(2-(ジエチルアミノ)エチル)スチレン]

(3g) ポリメタアクリレート脊骨上の垂下第4窒素化合物 例示ポリマー：

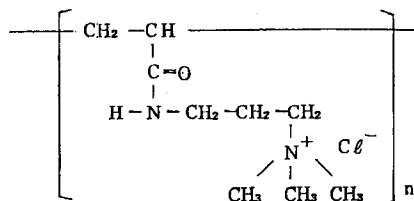


メタクリルアミド-4,8-ジメチル-4,8-ジアザ-6-ヒドロキシノナメチレン ポリメタクロライド。



ポリ(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド);
上記の例は、その1つがポリマー鎖内に在り、3つの脂肪族R基は1つがカチオン性Z群を含む異なるR基を示し、異種原子はポリマー鎖内に在り。

他の例示ポリマー:



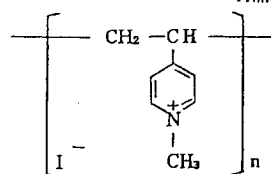
ポリ(アクリルアミド-3-プロピルトリメチルアンモニウムクロライド);

上例は垂下R群及びポリマー鎖内に在りないカチオンを有し、1つがポリマー鎖内の脂肪族基、そして異種原子と1つ以上のZ群を含む垂下群を有するポリマーを示す。

(3h) 垂下異節環式環内の第4窒素化合物
例示ポリマー:

上式は垂下Zカチオン及び同数の炭素原子を有する少なくとも2つのR群を有し、同数の炭素原子を有する2つのR群を有し、かつポリマー鎖内で直線状脂肪族基である垂下脂肪族R群を示す。この式は、また垂下部分を有するポリマー内の異節環式脂肪族群をも示す。

多カチオン性ポリマーの上記種類および下の種類は実質上直線状または分岐状でありうる。例(3a), (3b) および (3c) は実質上直線状ポリマーと考えられる。例(1), (2), (3d), (3e), (3f), (3g), (3h) および (3i) 分岐状と考えられる。これらの例は例(1), (2), (3d), (3e), (3f), (3g), (3h) 及び (3i) などの少なくとも1つの有機の基を通じ、かつ例(3a)のようなカチオン基を通じ分岐するを示す。また例(3d), (3e), (3f), (3g), (3h) および (3i) は垂下カチオン基または異種群を通じ分岐を有するものと考えることができる。有機または無機アニオンを含む他のアニオンはハライド、サルフェート、サルホネート、アルキルサルホネート、ナイトレート、ハイドロオキシサイド、置換アルキ

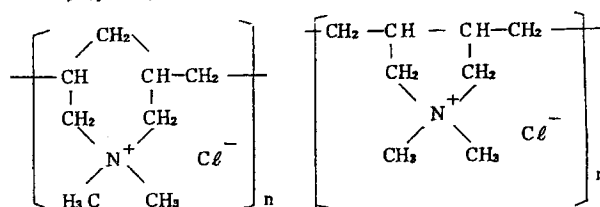


ポリ(4-ビニル-N-メチルピリジニウムアイオダイド);

上式はカチオン性基でもあり、有機多カチオン性ポリマー鎖中に在りない垂下異節芳香族基を有するポリマーを示す。この種類の別の例はエピクロヒドリンと、N-メチルピリジンとの縮合生成物である。

(3i) 第4窒素化合物を含む異節環式環

例示ポリマー



ジアルリルジメチルアンモニウムクロライドのポリマー

ルなどのような示されたものと置換できる。次の例は本発明の種々の見解の追加の例証であり、ここに記載された知識についてこの技術の熟練者に本発明の実施方法を多数の変形を用いて教示する。

実施例 1

異なる構造形式を有し、分子量800乃至2,600,000の範囲内に在り一群のカチオン性有機ポリマーを5重量%の塩化カリを含む水中に溶解した。これらの重合体および使用濃度を第I表およびII表に掲載した。稀釈カチオン性ポリマー溶液約380グラム(9)を使用して0.6重量%のヒドロキシエチルセルロース(置換度1.5を有する)を含有する等級Hセメントスラリー800gを調製した。このセメントスラリーを配合機中で15分間混合した後、82.2°C(180°F)に保持されたパロイド高圧炉過室に置いた。室内のスラリーを70.3 kg/cm²(1000 psi g)の圧縮窒素の圧力を適用し、底355の米国標準部に対し強制した。スラリーは溶液または流体をスラリーから分離せしめる以前に試験温度に20分間平衡状態を保持せし

めた。

スラリーから除去した流体を集め、実施例4に
括めた試験に使用した。

試験 番号	ポリマー	分子量	表-1 テストにおいて使用された カチオン性有機ポリマーの構造	
			構造式	
2, 3	ポリ(ジアルリルジ メチルアンモニウム クロライド)	600,000	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{CH} - \text{CH} \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \text{Cl}^-$	
4	ポリ(ジアルリルジ メチルアンモニウム クロライド)	2,600,000	同上	
5	1,5-ジメチル-1,5- ジアザウンデカメチ レンポリメトプロマ イド	測定されず	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_8 - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_3 \\ \qquad \quad \qquad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Br}^- \quad \text{CH}_3 \quad \text{Br}^- \end{array} \right]_n$	
6	ポリ(ジメチルアミ ン-コ-エビクロロ ヒドリン)	800	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OH} \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \end{array} \right]_n$	
7	メタクリルアミド- 4,8-ジメチル- 4,8-ジアザ-6- ヒドロキシノナメチ レンポリメトクロラ イド	測定されず	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \qquad \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \qquad \quad \qquad \quad \\ \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \quad \qquad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \quad \text{Cl}^- \end{array} \right]_n$	

実施例 2

異なる構造形式の一連のカチオン性有機ポリマーと、2つの広く使用される流体損失添加物をセメントスラリー中に使用し重合性流体損失添加物の効果を本発明のカチオン性有機ポリマーの効果と比較した。これらのデータを表-Ⅱに総括した。

乾燥セメント重量0.1%~1.0%の基準において、流体損失添加物カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース及びポリ(アクリルアミド-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)はセメント

スラリーの流体損失を88-99%だけ減少した。これに反し、同濃度のカチオン性有機ポリマーは流体損失を著るしくは減少しなかつた。かくして、本発明のポリマーは流体損失添加物とは異なる作用を示す。

表-Ⅱ セメントスラリーに使用されたカチオン性有機ポリマー

試験 番号	ポ リ マ ー	5%水性塩化カリ 中のポリマー濃度 (ppm)	乾燥セメント 重量比
1	なし	0	0
2	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)	6555	0.0031
3	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)	13096	0.0063
4	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)	6580	0.0029
5	1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレン ポリメトプロマイド	6217	0.0029
6	ポリ(ジメチルアミン-コ-エビクロロヒドリン)	4455	0.0021
7	メタクリルアミド-4,8-ジメチル-4,8-ジアザ -6-ヒドロキノンナメチレンポリメトクロライド	9983	0.0046

a. ポリマー構造及び分子量については表-1参照

b. API等級 - 0.6%ヒドロキシエチルセルロース0.6%含有Hセメント
(置換度1.5)

c. ppmはスラリーの重量による100万部に對する部を意味する。
1 ppm = 0.0001重量%

表-Ⅲ セメントスラリーに対する流体損失

試験 番号	ポ リ マ ー	ポリマー形式	5%水性塩化カリ 中のポリマー濃度 (ppm)	ポリマー: 乾燥セメント ^a 重量比	30分 ^b における 流体損失 (%)
1	なし	-	-0-	-0-	10,345 ^c
2	カルボキシメチルヒドロキシエチル セルロース	ポリサツカライド	21,220	0.0100	9±3 ^d
3	カルボキシメチルヒドロキシエチル セルロース	ポリサツカライド	10,610	0.0050	31±2 ^e
4	カルボキシメチルヒドロキシエチル セルロース	ポリサツカライド	5,305	0.0025	821
5	ポリ(アクリルアミド-2-ア クリルアミド-2-メチルプロパ ンスルホン酸)	アニオン性	21,220	0.0100	57
6	ポリ(アクリルアミド-2-ア クリルアミド-2-メチルプロパ ンスルホン酸)	アニオン性	10,610	0.0050	985±42 ^{c,e}
7	ポリ(アクリルアミド-2-ア クリルアミド-2-メチルプロパ ンスルホン酸)	アニオン性	5,305	0.0025	1,213 ^e
8	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニ ウムクロライド)	カチオン性	21,220	0.0100	8,162±838 ^{c,e}
9	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニ ウムクロライド)	カチオン性	10,610	0.0050	14,516 ^e
10	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニ ウムクロライド)	カチオン性	5,365	0.0025	12,516 ^e
11	ポリ(ジメチルアミン-コ-エビクロロヒドリン)	カチオン性	21,220	0.0100	15,603±1,378 ^{c,e}
12	ポリ(ジメチルアミン-コ-エビクロロヒドリン)	カチオン性	10,610	0.0050	16,657
13	ポリ(ジメチルアミン-コ-エビクロロヒドリン)	カチオン性	5,305	0.0025	16,981
14	1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレン ポリメトプロマイド	カチオン性	21,220	0.0100	16,915±1,126 ^{c,e}

a... API等級Hセメント

b... 温度82°C(180°F)、適用圧力70.3kg/cm²(1000psi)

c... 計算値

d... 2つの測定値の平均±平均偏差

e... 3つの測定値の平均±平均偏差

f... 85重量%のアクリルアミド及び15重量%の2-アクリル
アミド-2-メチルプロパンスルホン酸

実施例 3

テフロンTM ポリマーのスリーブ試験室の寸法は内径 2.32 cm; 内部横断面積 4.23 cm^2 , サンドバックコラム高さ 8.04 cm, サンドバックコラム容積 33.09 cm^3 , そして孔度約 30% であつた。

テフロンTM スリーブ室は 10 g のオクラホマ産 1 の砂 (70-170 米国メッシュ); 60 g の 85.0% のオクラホマ産 1 の砂 (70-170 米国メッシュ), 10.0% のシリカ (約 270 米国メッシュ) 及び 5.0% のワイオミングベントナイト; 10 g のオクラホマ産 1 の砂 (70-170 米国メッシュ); 及び 25 g の 20-40 米国メッシュの砂で充填されていた (底から頂まで) 流体は適用圧力, 3.5 kg/cm^2 (50 psi) を用い環境温度 (22.2°C (72°F)) においてこれらのコラムを通じて強制された。

7.5 重量% の塩化ナトリウム, 0.55 重量% の塩化カルシウム, 0.42 重量% の塩化マグネシウム 6 水和物及び 91.53 重量% の清水を混合して標準の実験室塩水を調製した。

ロキシエチルセルロースで処理されたセメント流出液は 5% 塩化カリを含むに拘らず試験コラムを急速に閉塞した。かくして流体損失添加物のみを含むセメントスラリーからの流出液は粘土を安定化せず、砂の包みの透過性を大いに減少した。

これに反し、同濃度のカチオン性有機ポリマー、ポリ (ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)、ポリ (ジメチルアミン-コ-エピクロロヒドリン) または 1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレンポリメトプロマイドのセメントスラリー中の存在は粘土質の砂の包みの透過性に損失を与えず、表-IV 中に総括した試験 9, 12 及び 14 からの流量比のデータにより示されるように粘土を安定化する流出液を生じた。清水への粘土質の試験砂の露出後でも高い流量比はカチオン性有機ポリマーによる粘土の実質的処理と、これに続く粘土安定化が起つたことを示した。

この塩水を安定な流量比が達成されるまで、各試験コラムを通じて流した。この初期の塩水流量比は 100.0% として定義された。次に各コラムを実施例 1 に記載したセメントスラリーから集めた流体 100 cm^3 で処理した。次の流量比実験結果を表-IV に総括した。流量比は初期塩水流量比の%として表わした。

実施例 2 に記載した試験装置を実験に用い表-IV を含めた。同一の実験条件と方法を使用した。

表 IV に括めた試験 2 及び 6 の結果の検討は流体損失添加物カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース及びポリ (アクリルアミド-コ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) を含むセメントスラリーからの流出液が粘土を安定化しないことを示した。ポリ (アクリルアミド-コ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) で処理されたセメント流出液で処理された粘土試験砂を通る塩水の流れは清水を急速に試験コラムに挿入したのに初期流量比の 17.4% に過ぎなかつた。カルボキシメチルヒド

表 - IV - セメント流出液で処理した粘土砂コラムの流量比

試験 番号 ^a	ポ リ マ ー	処理 ^b 後の相対流量比				
		初期塩水	塩 水	清 水	15% HCl	清 水
6	ポリ(アクリルアミド-2-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸)	100.0 %	17.4 %	1.8 % ^d	--	--
2	カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース	100.0 %	c	--	--	--
9	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウム クロライド)	100.0 %	112.0 %	156.5 %	119.6 %	133.6 %
12	ポリ(ジメチルアミン-コ-エビクロヒドリン)	100.0 %	110.5 %	135.7 %	102.5 %	126.0 %
14	1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレン ポリメトプロマイド	100.0 %	118.2 %	144.2 %	63.5 %	137.0 %

a. 実験の詳細については実施例3参照。試験番号は実施例3と表-Iの試験番号に対応する。

b. 処理は実施例1及び2のセメントスラリーから除去された流体100.0ccであつた。

この流体は試験コラムへの注射後5ミクロンのフィルターペーパーを通じてろ過した。

c. コラムは僅か71ccの処理溶液の注入後閉塞した。

d. 初期の値、コラムは僅か10ccの清水注入後閉塞した。

実施例4

実施例1に記載したスラリーから除去した流体を使用し、実施例3に記載したように粘土質の砂コラムを処理した。結果を表-Vに示した。

試験1(表-V)において、セメント水和流体はポリマーを含まなかつた。コラムをセメントから失われた流体100^{cc}を以て処理した後、それはセメントスラリーから失われた流体の処理の際、急速に閉塞した。

試験2(表-V)において、ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)の6555ppm溶液を使用してセメントを水和した。コラムをセメントから失われた流体100^{cc}で処理した後の塩水流量比は初期塩水流量比の47.1%であつた。この塩水に続いて清水の注射を行つた。清水の流量比は初期塩水流量比の56.7%であつた。これらの結果は実質的な粘土の安定化が起つたことを示した。次にコラムを400ccの水溶性塩酸で処理した。この酸溶液を注射した清水の流量比は初期塩水流量比の182.5%でポリマーが酸処理に安

定であつたことを示す。初期塩水流量比に対して増加した流量比は試験コラム内の微細粒子の酸解離によつて惹き起されたものである。

同じポリマーを試験3で使用した。ポリマー濃度はセメントを水和するのに用いた流体内で6555ppmから13096ppmに増加した。

ポリマー対セメントの重量比は0.31%から0.63%に増加した。(表-II参照)この増加の効果は塩水および100ccのセメント流出液で試験コラムを処理した後の清水流量比において明らかに認めることができる。塩水流量比は初期塩水流量比(試験2における47.1%と比較して)の61.2%であつた。しかるに清水の流量比は初期塩水流量比(試験2における56.7%と比較して)の61.2%であつた。処理は再び15%塩酸への露出に対し安定であつた。；酸性化後の流量比は初期塩水流量比の160.0%であつた。

試験2および3における高い分子量ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)2,600,000対600,000は試験4で使用した。

セメントを水和するに用いた流体中のポリマー濃度は6680 ppmで試験2におけると殆んど同一であつた。試験コラムをセメントスラリーから失われた流体100ccを以て処理した後、塩水流量比は25.6%で、清水の流量比は初期塩水流量比の22.3%であつた。コラムを酸性化した後の清水の流量比は元の塩水流量比の78.9%であつた。これらの結果はこの高分子量ポリマーが実質上粘土を安定化することを示した。試験2と4との比較はより高分子量のポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)が効果の少ないことを示した。

試験2, 3, 4においては、第4窒素原子化合物が異節環式環内に在つた。(表-1参照)

1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレンポリメトブロマイドを用いる試験5においては、第4窒素原子化合物がポリマー脊骨内に在つた。セメントを水和するに用いた流体内のポリマー濃度は6217 ppmであつた。

再び使用したポリマーの全量はセメントの重量

の約0.3%であつた。(表-Ⅱ参照)試験コラムを100ccのセメント流出物で処理(表-V参照)した後の塩水流量比は41.2%で、清水の流量比は初期塩水流量比の104.0%で実質上粘土安定化が起つたことを示す。試験コラムを酸性化した後は、流量比は実質的に留まつた。

試験6に使用したポリマー、ポリ(ジメチルアミン-コ-エピクロロヒドリン)もまたポリマー脊骨内に第4窒素原子を含んでいるが、(表-1参照)他の異種原子、酸素もヒドロキシ群の形態内に含み、800に過ぎない全く低分子量であつた。セメントを水和するに用いた流体内のポリマー濃度は4,455 ppmであつた。使用したポリマーの全量は乾燥セメントの重量の0.2%であつた。(表-Ⅱ参照)セメントから失われた流体100ccを用いて試験コラムを処理した後の塩水流量比は47.1%であり、清水流量比は元の流量比の51.8%であつた。コラムを酸性化した後、清水流量比は初期塩水流量比の103.5%であつた。

試験7で使用したポリマー、メタクリルアミド

-4,8-ジメチル-4,8-ジアザ-6-ヒドロキシノナメチレンポリメトクロライドは長い垂下鎖の末端に第4窒素原子を含んでいた。(表-1における構造参照)セメントを処理するに用いた流体内のポリマー濃度は9983 ppmであつた。(表-Ⅱ参照)試験コラムをセメントから失われた流体100ccを以て処理した後塩水流量比は20.9%で、清水流量比は処理前の初期塩水流量比の28.3%であつた。これらの流量比は著るしい粘土安定化の起つたことを示す。コラムを15%塩酸400ccで処理した後の清水流量比は元の塩水流量比の98%であつた。

表 V - セメント流出液を以て処理した粘土質砂コラムの流量比

試験 番号	ポ リ マ ー	処 理 ^a 後の 相 対 流 量 比				
		初期塩水	塩 水	清 水	15%HCℓ	清 水
1	な し	100.0%	0%	—	—	—
2	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)	100.0%	47.1%	56.7%	152.6%	182.5%
3	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)	100.0%	61.2%	61.2%	198.7%	160.0%
4	ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)	100.0%	25.6%	22.3%	75.9%	78.9%
5	1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレン ポリメトプロマイド	100.0%	41.2%	104.0%	51.7%	68.4%
6	ポリ(ジメチルアミン-コ-エビクロロヒドリン)	100.0%	47.1%	51.8%	77.6%	103.5%
7	メタクリルアミド-4,8-ジメチル-4,8-ジアザ -6-ヒドロキシノナメチレンポリメトクロライド	100.0%	20.9%	28.3%	82.4%	98.0%

a. 処理は実施例 1 におけるセメントスラリーから除去された流体 100.0%で行われた。

この流体は試験コラムへの注入出、5 ミメクロの濾過紙を通じ濾過した。

b. 試験番号は表-1 及び表-2 における試験番号に対応する。